



DE 100 48 160 A 1

⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 48 160 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
B 01 J 23/72
B 01 J 29/072
B 01 J 27/18
H 01 M 8/06
// (B 01 J 27/18,
103:12)

⑳ Aktenzeichen: 100 48 160.4
㉔ Anmeldetag: 28. 9. 2000
㉕ Offenlegungstag: 10. 5. 2001

③① Unionspriorität:

| | | |
|-----------|--------------|----|
| 11-275997 | 29. 09. 1999 | JP |
| 11-275998 | 29. 09. 1999 | JP |
| 11-275999 | 29. 09. 1999 | JP |

⑦① Anmelder:

Daihatsu Motor Co., Ltd., Ikeda, Osaka, JP

⑦④ Vertreter:

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

⑦② Erfinder:

Yamada, Koji, Ikeda, Osaka, JP; Asazawa, Koichiro,
Ikeda, Osaka, JP; Tanaka, Hirohisa, Ikeda, Osaka, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Dimethylether-Reformierkatalysator und Brennstoffzellenvorrichtung

⑤⑦ Dimethylether-Reformierkatalysator, mit dem Dimethylether reformiert werden kann, so daß ein Mischgas mit höherer Wasserstoff-Konzentration hergestellt wird, und eine Brennstoffzellen-Vorrichtung mit dem Dimethylether-Reformierkatalysator. Bei dem Dimethylether-Reformierkatalysator sind Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall auf einer festen Säure geträgert. Ein durch eine Reformiervorrichtung mit dem Dimethylether-Reformierkatalysator erhaltenes Mischgas wird der Brennstoffzelle als Brenngas zugeführt.

DE 100 48 160 A 1

Die Erfindung betrifft einen Dimethylether-Reformierkatalysator, insbesondere einen Dimethylether-Reformierkatalysator zur Reformierung von Dimethylether, der als Rohmaterial des Brenngases einer Brennstoffzelle eingesetzt wird, und eine Brennstoffzellen-Vorrichtung unter Verwendung des Dimethylether-Reformierkatalysators.

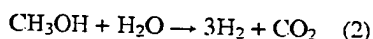
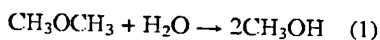
Eine Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, in der eine Anode und eine Kathode an beiden Seiten einer Protonen-leitenden Polymerelektrolytmembran angeordnet sind, ist allgemein als Brennstoffzelle bekannt. In der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle wird der Anode Brenngas, hauptsächlich umfassend Wasserstoff, zugeführt und der Kathode wird Oxidationsgas, wie zum Beispiel Luft, zugeführt, wodurch eine elektrochemische Reaktion unter Verschiebung von Protonen in der Polymerelektrolytmembran erzeugt wird, um damit eine elektromotorische Kraft zu erzeugen. Diese Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle ist als energieeffiziente Brennstoffzelle bekannt, die die chemische Energie des Brenngases direkt in elektrische Energie umwandeln kann.

Es ist gut bekannt, daß in dieser Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle zum Beispiel Methanol, das als Rohmaterial für das Brenngas eingesetzt wird, mit Dampf in Kontakt gebracht wird, so daß es reformiert werden kann, um das Brenngas, das der Anode zugeführt werden soll, zu bilden. Ein Cu-Zn-Katalysator wird typischerweise in weitem Maße für diese Reformierung von Methanol eingesetzt.

Neben Methanol sind verschiedene Rohmaterialien, wie zum Beispiel Erdgas, als Rohmaterial für das Brenngas vorgeschlagen worden. Unter anderem ist der Einsatz von Dimethylether, der ohne weiteres verflüssigt wird, wenn er einem Druck von mehreren Atmosphären (z. B. 5 Atmosphären) bei Raumtemperatur ausgesetzt wird oder wenn er auf eine sehr niedrige Temperatur (z. B. -25°C) abgekühlt wird, im Hinblick auf Transport, Speicherung und einfacher Handhabbarkeit vielversprechend.

Jedoch selbst wenn Dimethylether mit Dampf, zum Beispiel in Anwesenheit des Cu-Zn-Katalysators, in Kontakt gebracht wird, so daß er zur Bildung von Wasserstoff reformiert werden kann, ist die Wasserstoff-Konzentration in dem durch das Reformieren erhaltenen Mischgas gering und daher nicht für die Praxis geeignet.

EP-A-754649 beschreibt ein Verfahren, bei dem Dimethylether mit Dampf nach den folgenden Gleichungen in Anwesenheit eines Katalysators umgesetzt wird, der durch mechanische Mischung einer festen Säure und eines Methanol-Zersetzungskatalysators erhalten wird, wodurch ein Wasserstoff-reiches Mischgas gebildet wird.



Jedoch ist die Wasserstoff-Konzentration in dem durch dieses Verfahren erhaltenen Mischgas immer noch unzureichend. Für den Einsatz als Brenngas einer Brennstoffzelle ist dementsprechend ein Mischgas mit höherer Konzentration an Wasserstoff wünschenswert.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Dimethylether-Reformierkatalysators, mit dem man Dimethylether unter Bildung eines Mischgases mit höherer Wasserstoff-Konzentration reformieren kann. Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist auch die Bereitstellung einer Brennstoffzellen-Vorrichtung unter Verwendung des Dimethylether-Reformierkatalysators.

Die vorliegende Erfindung ist auf einen neuen Dimethylether-Reformierkatalysator gerichtet, worin Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall auf einer festen Säure geträgert sind.

Es ist bevorzugt, daß es sich bei der festen Säure um mindestens ein Material handelt, das aus aktiviertem Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und Zeolith ausgewählt ist. Die Menge an geträgertem Kupfer oder die Menge an geträgertem Kupfer und mindestens einem anderen Übergangsmetall zur festen Säure beträgt bevorzugt 4-20 Gew.-%.

Es ist bevorzugt, daß der Dimethylether-Reformierkatalysator hergestellt wird, indem Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall auf die feste Säure geträgert werden, die auf eine festgelegte Größe geformt wurde. Bevorzugt wird die feste Säure zu einer feinen Form geformt. Es ist ferner bevorzugt, daß die feste Säure zu einem Pellet mit einem Durchmesser von 3,5 mm oder weniger oder einem Granulat mit einer Teilchengröße von 2 mm oder weniger geformt ist.

Es ist auch bevorzugt, daß der Dimethylether-Reformierkatalysator hergestellt wird, indem Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall auf die feste Säure geträgert werden und dann pulverisiert wird. Der Dimethylether-Reformierkatalysator wird besonders bevorzugt zu einer Teilchengröße von 2 mm oder weniger pulverisiert.

Ferner ist es auch bevorzugt, daß der Dimethylether-Reformierkatalysator ferner eine starke feste Säure umfaßt. Die starke feste Säure ist bevorzugt verfestigte Phosphorsäure und/oder Heteropolysäure. Es ist auch bevorzugt, daß die feste Säure, auf der Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall geträgert sind, und die starke feste Säure eine feine Form aufweisen. Die feste Säure, auf der Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall geträgert sind, und die starke feste Säure haben insbesondere eine Teilchengröße von 2 mm oder weniger. Es ist ferner bevorzugt, daß die feste Säure, auf der Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall geträgert sind, und die starke feste Säure ein Volumenverhältnis im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 aufweisen.

Die vorliegende Erfindung umfaßt eine Brennstoffzellen-Vorrichtung, umfassend (i) eine Reformiervorrichtung, in der ein Dimethylether-Katalysator eingesetzt wird, worin Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall auf einer festen Säure geträgert sind, um Dimethylether zu reformieren und dadurch ein Mischgas herzustellen, und (ii) eine Brennstoffzelle, der das Mischgas als Brenngas zugeführt wird.

Fig. 1 ist ein Blockdiagramm, das die gesamte Brennstoffzellen-Vorrichtung nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt; und

Fig. 2 ist ein Korrelationsdiagramm, bei dem die Wasserstoff-Konzentration gegen die Menge an geträgertem Kupfer

aufgetragen ist.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden ausführlich durch eine veranschaulichende Ausführungsform erläutert. Der Dimethylether-Reformierkatalysator der vorliegenden Erfindung wird eingesetzt, um Dimethylether zu reformieren, um ein Wasserstoff-reiches Mischgas herzustellen. Bei dem Dimethylether-Reformierkatalysator der vorliegenden Erfindung sind Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall auf einer festen Säure geträgert.

Die einsetzbaren festen Säuren umfassen zum Beispiel Metalloxid, binäres Metalloxid, Zeolith, Metallsulfat, Metallphosphat, verfestigte Schwefelsäure, verfestigte Phosphorsäure, Kationenaustauscherharz und Heteropolysäure.

Die einsetzbaren Metalloxide umfassen zum Beispiel aktiviertes Aluminiumoxid, γ -Aluminiumoxid, δ -Aluminiumoxid und θ -Aluminiumoxid werden bevorzugt eingesetzt.

Die einsetzbaren binären Metalloxide umfassen zum Beispiel $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Bevorzugt wird $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ als binäres Metalloxid eingesetzt.

Als Zeolith wird bevorzugt MFI-Zeolith (ZSM-5) verwendet.

Die einsetzbaren verfestigten Phosphorsäuren umfassen zum Beispiel $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ und $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

Die einsetzbaren Heteropolysäuren umfassen zum Beispiel P-Mo-Cs-SiO₂.

Diese festen Säuren können einzeln oder als Kombination von zwei oder mehr derselben eingesetzt werden. Von diesen festen Säuren werden Metalloxide, binäre Metalloxide und Zeolithe bevorzugt eingesetzt. Aktiviertes Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und Zeolith werden besonders bevorzugt eingesetzt.

Genannt als Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall seien zum Beispiel Kupfer (Cu) oder Kuper (Cu) und mindestens ein Übergangsmetall außer Kupfer, zum Beispiel ausgewählt aus Chrom (Cr), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Cobalt (Co), Nickel (Ni) und Zink (Zn). Als mindestens ein Übergangsmetall außer Kupfer werden bevorzugt Zink (Zn), Mangan (Mn) und Chrom (Cr) eingesetzt.

Die Menge an geträgertem Kupfer oder die Menge an geträgertem Kupfer und mindestens einem anderen Übergangsmetall zur festen Säure beträgt bevorzugt 4–20 Gew.-% oder bevorzugt 5–15 Gew.-%. Wenn eine Menge von weniger als 4 Gew.-% vorliegt, kann eine unzureichende katalytische Aktivität vorliegen. Wenn die Menge mehr als 20 Gew.-% beträgt, kann sich andererseits der Verbesserungseffekt bei der katalytischen Aktivität für die eingesetzte Kupfermenge oder für die eingesetzte Menge an Kupfer und mindestens einem anderen Übergangsmetall abschwächen.

Der Dimethylether-Reformierkatalysator der vorliegenden Erfindung kann hergestellt werden, indem Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall auf eine feste Säure mit festgelegter Abmessung geträgert werden.

Die feste Säure, die durch ein bekanntes Formgebungsverfahren, wie Tablettierung oder Extrudieren, auf die erforderliche Abmessung geformt wird, wird bevorzugt als feste Säure mit der festgelegten Abmessung verwendet. Obwohl es keine spezielle Beschränkung für die Form der festen Säure gibt, ist es bevorzugt, daß sie zu einer feinen Struktur oder Form, wie zum Beispiel einem Pellet, geformt ist. Der Ausdruck "Pellet" soll jede Säulenform umfassen, wie zum Beispiel eine Zylinderform und eine Prismenform. Die Pellets haben bevorzugt einen Durchmesser (Breite) von 3,5 mm oder weniger oder bevorzugt von 2,0 mm oder weniger. Obwohl es für die Länge der Pellets keine spezielle Beschränkung gibt, haben die Pellets bevorzugt eine Länge von z. B. 20 mm oder weniger und bevorzugt 15 mm oder weniger. Insbesondere werden die Pellets bevorzugt derart extrudiert, daß ein Durchmesser von 2,0–0,1 mm erhalten wird, zum Beispiel durch Extrudieren und dann Schneiden auf eine Länge von 20–1 mm.

Alternativ können handelsübliche Produkte, die durch Tablettierung geformt wurden, weiter pulverisiert werden, um dadurch die festen Säuren als Granulat herzustellen. In diesem Fall werden die festen Säuren bevorzugt zu einem Granulat mit einer Teilchengröße von 2 mm oder weniger pulverisiert. Insbesondere werden die festen Säuren zum Beispiel durch ein Trockenverfahren pulverisiert und dann, z. B. durch ein Sieb, zu einer Teilchengröße von 0,5–2,0 mm, bevorzugt 0,85–1,7 mm, klassiert.

Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall können zum Beispiel durch folgende Verfahren auf die feste Säure geträgert werden. Die feste Säure wird in eine wäßrige Lösung von Salze(n) von Kupfer oder von Kupfer und mindestens einem anderen Übergangsmetall eingetaucht, so daß die feste Säure mit dem Kupfersalz oder dem Salz (bzw. den Salzen) von Kupfer und mindestens einem anderen Übergangsmetall imprägniert werden kann, und danach wird getrocknet und wärmebehandelt.

Die Salze von Kupfer oder Kupfer und mindestens einem anderen Übergangsmetall umfassen zum Beispiel Nitrat, Acetat, Oxalat und Tetraamminsulfat. Die wäßrige Lösung wird derart hergestellt, daß die Konzentration des Kupfersalzes oder der Salze von Kupfer und mindestens einem anderen Übergangsmetall zum Beispiel 5–50 Gew.-% betragen kann. Die feste Säure wird in einem Verhältnis von etwa 150 bis 300 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile wäßrige Lösung eingesetzt. Die wäßrige Lösung kann während der Imprägnierung erwärmt werden.

Nach der Imprägnierung wird die feste Säure in einem Trockenofen bei etwa 80 bis 100°C getrocknet, um in der festen Säure enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen. Danach wird sie zum Beispiel in einem Brennofen bei etwa 300 bis 600°C, bevorzugt etwa 400 bis 500°C, wärmebehandelt, damit das Kupfersalz oder das Salz von Kupfer und mindestens einem anderen Übergangsmetall zersetzt und entfernt wird. Auf diese Weise können Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall auf die feste Säure geträgert werden. Die Trocknung und Wärmebehandlung können kontinuierlich ausgeführt werden, ohne daß sie getrennt ausgeführt werden.

Der so erhaltene Dimethylether-Reformierkatalysator ist nicht ein solcher, der durch mechanisches Mischen der festen Säure und Kupfer oder Kupfer und mindestens einem anderen Übergangsmetall gebildet wird, sondern ist ein solcher, der nur durch auf die feste Säure geträgertes Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall gebildet wird. Dieser Dimethylether-Reformierkatalysator kann wirkungsvoll als Katalysator für die Reformierung von Dimethylether verwendet werden, um ein Wasserstoff-reiches Mischgas herzustellen. Wenn Dimethylether in Anwesenheit dieses Dimethylether-Reformierkatalysators reformiert wird, kann ein Mischgas mit hoher Wasserstoff-Konzentration erhalten werden.

Alternativ kann der Dimethylether-Reformierkatalysator der vorliegenden Erfindung zum Beispiel auch nach folgenden Verfahren hergestellt werden. Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall werden auf die feste Säure mit einer festgelegten Abmessung geträgert und die feste Säure wird dann pulverisiert.

Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall können auf die feste Säure auf die gleiche Weise wie in den vorstehend genannten Verfahren geträgert werden. Zum Beispiel wird die feste Säure in eine wäßrige Lösung von Salz(en) von Kupfer oder von Kupfer und mindestens einem anderen Übergangsmetall eingetaucht, so daß die feste Säure mit dem Salz (bzw. den Salzen) von Kupfer oder Kupfer und mindestens einem anderen Übergangsmetall imprägniert werden kann, und danach wird getrocknet und wärmebehandelt.

Anschließend wird die feste Säure, auf der Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall geträgert sind, pulverisiert. Für das Pulverisierungsverfahren gibt es keine Beschränkung. Die feste Säure kann durch jedes bekannte Verfahren pulverisiert werden. Zum Beispiel wird sie durch ein Trockenverfahren pulverisiert. Bei diesem Pulverisierungsverfahren wird die feste Säure bevorzugt zu einem Granulat, zum Beispiel mit einer Teilchengröße von 2 mm oder weniger, pulverisiert. Insbesondere wird die feste Säure nach Pulverisierung, zum Beispiel durch ein Sieb, zum Beispiel bevorzugt zu einer Teilchengröße von 0,5–2,0 mm, bevorzugt 0,85–1,7 mm, klassiert.

Der so erhaltene Dimethylether-Reformierkatalysator besitzt eine Oberfläche, auf der Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall geträgert sind, und eine Oberfläche, auf der die feste Säure durch die Pulverisierung freigelegt ist. Dieser Dimethylether-Reformierkatalysator kann wirkungsvoll als Katalysator für die Reformierung von Dimethylether eingesetzt werden, um ein Wasserstoff-reiches Mischgas herzustellen. Wenn Dimethylether in Anwesenheit dieses Dimethylether-Reformierkatalysators reformiert wird, kann ein Mischgas mit einer hohen Wasserstoff-Konzentration erhalten werden.

Für den Dimethylether-Reformierkatalysator der vorliegenden Erfindung ist es auch bevorzugt, daß eine starke feste Säure mit der so erhaltenen festen Säure, auf der Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall geträgert sind, gemischt wird.

Die festen starken Säuren, die eingesetzt werden können, umfassen zum Beispiel binäre Metalloxide, verfestigte Schwefelsäuren, verfestigte Phosphorsäuren und Heteropolysäuren der vorstehend genannten festen Säuren. Diese festen starken Säuren können einzeln oder als Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden. Von diesen festen starken Säuren werden verfestigte Phosphorsäure und/oder Heteropolysäure bevorzugt eingesetzt. Obwohl es keine spezielle Beschränkung für die Form und Größe der festen starken Säuren gibt, haben die starken festen Säuren bevorzugt eine feine Struktur. Zum Beispiel werden solche mit einer Teilchengröße von 2,0 mm oder weniger bevorzugt verwendet. Insbesondere wird die starke feste Säure bevorzugt zum Beispiel durch ein Trockenverfahren pulverisiert und zum Beispiel durch ein Sieb zu einer Teilchengröße von 0,5–2,0 mm, bevorzugt 0,85–1,7 mm, klassiert. Von den festen starken Säuren besitzt verfestigte Phosphorsäure bevorzugt eine spezifische Oberfläche von 10 m²/g oder mehr und die Heteropolysäure besitzt bevorzugt eine spezifische Oberfläche von 50 m²/g oder mehr.

Die feste Säure, auf der Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall geträgert sind, und die starke feste Säure werden bevorzugt in einem Volumenverhältnis im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 gemischt, obwohl dies nicht besonders festgelegt ist.

Wenn mehr feste Säure vorliegt, auf der Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall geträgert sind, wird die Reaktion zur Herstellung von Methanol aus Dimethylether langsam. Wenn mehr starke feste Säure vorliegt, wird andererseits die Reaktion zur Herstellung von Wasserstoff aus Methanol langsam. Eine ausgewogene Reaktion zur Reformierung von Dimethylether wird in dem vorstehend genannten speziellen Bereich erhalten. Für das Mischverfahren gibt es keine speziellen Beschränkungen. Die feste Säure und die starke feste Säure können mechanisch gerührt und durch ein bekanntes Verfahren gemischt werden.

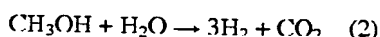
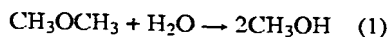
Der so erhaltene Dimethylether-Reformierkatalysator besitzt das Merkmal, daß mit der festen Säure, auf der Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall geträgert sind, zusätzlich die starke feste Säure gemischt ist. Dieser Dimethylether-Reformierkatalysator kann wirkungsvoll als Katalysator für die Reformierung von Dimethylether zur Herstellung eines Wasserstoffreichen Mischgases verwendet werden. Wenn Dimethylether in Anwesenheit dieses Dimethylether-Reformierkatalysators reformiert wird, kann ein Mischgas mit hoher Wasserstoff-Konzentration erhalten werden.

Nun wird nachstehend eine Beschreibung der Brennstoffzellen-Vorrichtung gegeben, die den Dimethylether-Reformierkatalysator der vorliegenden Erfindung einsetzt. In Fig. 1 ist ein Blockdiagramm gezeigt, das eine ganze Brennstoffzellen-Vorrichtung in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt. In Fig. 1 umfaßt die Brennstoffzellen-Vorrichtung 1 eine Reformiervorrichtung 2, eine Wasserstoff-Trennvorrichtung 3 und eine Brennstoffzelle 4 als Haupteinrichtung. Sie umfaßt auch z. B. einen Dimethylether-Tank 5, einen Wassertank 6 und einen Luftkompressor 7 als Zusatz Einrichtung.

Der Dimethylether-Tank 5 und der Wassertank 6 sind durch ein Rohr 8 bzw. ein Rohr 9 mit der Reformiervorrichtung 2 (Reformer) verbunden. Dimethylether ist das zu reformierende Material, das im Dimethylether-Tank 5 gelagert wird. Das für die Dampfreformierung in der Reformiervorrichtung 2 verwendete Wasser ist im Wassertank 6 gelagert. Dimethylether wird der Reformiervorrichtung 2 in einem festgelegten Verhältnis aus dem Dimethylether-Tank 5 zugeführt und auch Wasser wird dem Reformiertank 2 in einem festgelegten Verhältnis aus dem Wassertank 6 zugeführt.

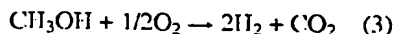
Die Reformiervorrichtung 2 ist mit einem Heizbereich mit einem Heizelement und einem Reformierbereich, der mit dem Dimethylether-Reformierkatalysator der vorliegenden Erfindung gepackt ist, ausgestattet. Dimethylether und Wasser, die der Reformiervorrichtung 2 zugeführt worden sind, werden durch das Heizelement im Heizbereich erwärmt, so daß Dimethylether auf Reformiertemperatur erwärmt wird und Wasser verdampft (oder in Dampf umgewandelt wird). Anschließend erfolgt die Dampfreformierung von Dimethylether im Reformierbereich.

Bei der Dampfreformierung wird Dimethylether mit Dampf in Kontakt gebracht, um ein Wasserstoff-reiches Mischgas nach folgenden Reaktionen herzustellen. Die Dampfreformierung wird zum Beispiel bevorzugt bei etwa 250 bis 400°C ausgeführt.



In diesen Reaktionen wird daneben auch eine geringe Menge Kohlenmonoxid (CO) erzeugt.

Der Kompressor 7 ist mit der Reformiervorrichtung 2 durch ein Rohr 10 verbunden. Von dem Kompressor 7 kann dem Reformierbereich Luft zugeführt werden, so daß die Reformierung mit teilweiser Oxidation nach folgender Reaktion in Kombination mit der Dampfreformierung durchgeführt werden kann:



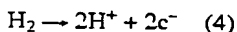
Die Wasserstoff-Trennvorrichtung 3 ist über das Rohr 11 mit der Reformiervorrichtung 2 verbunden. Das im Reformierbereich hergestellte Wasserstoff-reiche Mischgas wird über Rohr 11 der Wasserstoff-Trennvorrichtung 3 zugeführt.

Die in dem Mischgas enthaltene geringe Menge Kohlenmonoxid (CO) wird in der Wasserstoff-Trennvorrichtung 3 entfernt, da es ein Katalysatorgift für Platin ist, das als Katalysator für die Anode verwendet wird. Die Wasserstoff-Trennvorrichtung 3 wird zum Beispiel mit Pt- oder Pt-Ru-Katalysator gepackt, so daß Kohlenmonoxid in Anwesenheit des Katalysators oxidiert und entfernt wird.

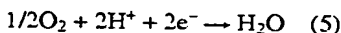
Die Brennstoffzellen-Vorrichtung 4 wird über das Rohr 12 mit der Wasserstoff-Trennvorrichtung 3 verbunden. Das Mischgas, aus dem Kohlenmonoxid entfernt wurde, wird der Brennstoffzellen-Vorrichtung 4 als Brenngas über das Rohr 12 zugeführt.

Die Brennstoffzelle 4 ist eine Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle mit Stapelstruktur, in der eine Vielzahl von Einzelzellen gestapelt sind. Der Luftkompressor 7 ist mit der Brennstoffzelle 4 über Rohr 13 verbunden. Die Luft wird der Brennstoffzelle 4 über Rohr 13 aus dem Luftkompressor 7 zugeführt.

Jede Einzelzelle hat eine Sandwich-Struktur, in der eine Protonen-leitende Polymerelektrolytmembran, wie zum Beispiel eine Membran vom Perfluorsulfonsäure-Typ, sandwichartig zwischen einer Anode und einer Kathode angeordnet ist, wobei auf der Anode und Kathode Platin geträgert ist. An der Anode erzeugt der Wasserstoff im Brenngas, das durch Rohr 12 von der Wasserstoff-Trennvorrichtung 3 zugeführt wird, nach der nachstehend angegebenen Reaktion Protonen und Elektronen:



Dann wandern die erzeugten Protonen durch die Polymerelektrolytmembran zur Kathode hin, während die erzeugten Elektronen in einen externen Stromkreis (nicht gezeigt) gelangen. An der Kathode geht andererseits der Sauerstoff in der Luft, die durch Rohr 13 vom Luftkompressor 7 zugeführt wird, mit den Protonen, die aus der Polymerelektrolytmembran hineinwandern, und den Elektronen, die aus dem externen Stromkreis kommen, folgende Reaktion ein, wodurch Wasser hergestellt wird. Im Ergebnis wird elektromotorische Kraft erzeugt.



In der Brennstoffzellen-Vorrichtung 1 der veranschaulichten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird in der Reformiervorrichtung 2, die mit dem Dimethylether-Reformierkatalysator der vorliegenden Erfindung gepackt ist, ein Mischgas mit hoher Wasserstoff-Konzentration hergestellt und dann der Brennstoffzelle 4 als Brenngas zugeführt. Auf diese Weise kann in der Brennstoffzelle 4 wirkungsvoll elektrische Leistung erzeugt werden.

BEISPIELE

Im folgenden werden die Dimethylether-Reformierkatalysatoren der vorliegenden Erfindung speziell unter Bezugnahme auf Beispiele und Vergleichsbeispiele weiter beschrieben.

BEISPIEL 1

92 g geformtes Produkt in Zylinderform (3,2 mm Ø × 3,2 mm Länge) eines handelsüblichen γ-Aluminiumoxids (spezifische Oberfläche 200 m²/g) wurden eingewogen. 30,4 g Cu(NO₃)₂ · 3H₂O wurden eingewogen und dann in destilliertem Wasser gelöst, um eine 45 Gew.-% wäßrige Kupfernitrat-Lösung herzustellen. Das eingewogene γ-Aluminiumoxid wurde zur hergestellten wäßrigen Lösung zugegeben und es wurde auf 50 bis 80°C erwärmt, damit es mit Kupfernitrat imprägniert wurde. Anschließend wurde es in einem Trockenofen bei 100°C getrocknet, um darin enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen, und danach wurde 3 Stunden bei 500°C wärmebehandelt, um das Nitrat zu zersetzen und zu entfernen, wodurch ein Aluminiumoxid-Katalysator hergestellt wurde, auf dem 8 Gew.-% Kupfer geträgert waren.

BEISPIEL 2

Nach der Extrudierung von geformten Produkten eines handelsüblichen γ-Aluminiumoxids (spezifische Oberfläche 200 m²/g) wurden sie zur Herstellung von Pellets mit einer Größe von 1,1 mm Ø × 15 mm Länge geschnitten. Dann wurden 92 g des zu Pellets geformten γ-Aluminiumoxids eingewogen. 30,4 g Cu(NO₃)₂ · 3H₂O wurden eingewogen und dann in destilliertem Wasser gelöst, um eine 45 Gew.-% wäßrige Kupfernitrat-Lösung herzustellen. Das eingewogene γ-Aluminiumoxid wurde zur hergestellten wäßrigen Lösung zugegeben und auf 50–80°C erwärmt, damit es mit Kupfernitrat imprägniert wurde. Anschließend wurde im Trockenofen bei 100°C getrocknet, um darin enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen, und danach wurde 3 Stunden bei 500°C wärmebehandelt, um Nitrat zu zersetzen und zu entfernen, wodurch ein Aluminiumoxid-Katalysator, auf dem 8 Gew.-% Kupfer geträgert waren, hergestellt wurde.

BEISPIEL 3

Nach der Extrudierung von geformten Produkten eines handelsüblichen γ -Aluminiumoxids (spezifische Oberfläche $200 \text{ m}^2/\text{g}$) wurden sie zur Herstellung von Pellets mit einer Größe von $1,1 \text{ mm } \varnothing \times 7 \text{ mm}$ Länge geschnitten. Dann wurden 92 g des zu Pellets geformten γ -Aluminiumoxids eingewogen. 30,4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden eingewogen und dann in destilliertem Wasser gelöst, um eine 45 Gew.-% wäßrige Kupfernitrat-Lösung herzustellen. Das eingewogene γ -Aluminiumoxid wurde zur hergestellten wäßrigen Lösung zugegeben und auf $50\text{--}80^\circ\text{C}$ erwärmt, damit es mit Kupfernitrat imprägniert wurde. Anschließend wurde im Trockenofen bei 100°C getrocknet, um darin enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen, und danach wurde 3 Stunden bei 500°C wärmebehandelt, um Nitrat zu zersetzen und zu entfernen, wodurch ein Aluminiumoxid-Katalysator, auf dem 8 Gew.-% Kupfer geträgert waren, hergestellt wurde.

BEISPIEL 4

Geformte Produkte in Zylinderform ($3,2 \text{ mm } \varnothing \times 3,2 \text{ mm}$ Länge) eines handelsüblichen γ -Aluminiumoxids (spezifische Oberfläche $200 \text{ m}^2/\text{g}$) wurden durch ein Trockenverfahren pulverisiert und dann mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von $1,7 \text{ mm}$ und $0,85 \text{ mm}$ klassiert, um Aluminiumoxid-Körner mit Teilchengrößen von $1,7\text{--}0,85 \text{ mm}$ herzustellen. Dann wurden 92 g der Aluminiumoxid-Körner eingewogen. 30,4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden eingewogen und dann in destilliertem Wasser gelöst, um eine 45 Gew.-% wäßrige Kupfernitrat-Lösung herzustellen. Das eingewogene γ -Aluminiumoxid wurde zur hergestellten wäßrigen Lösung zugegeben und auf $50\text{--}80^\circ\text{C}$ erwärmt, damit es mit Kupfernitrat imprägniert wurde. Anschließend wurde im Trockenofen bei 100°C getrocknet, um darin enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen, und danach wurde 3 Stunden bei 500°C wärmebehandelt, um Nitrat zu zersetzen und zu entfernen, wodurch ein Aluminiumoxid-Katalysator, auf dem 8 Gew.-% Kupfer geträgert waren, hergestellt wurde.

BEISPIEL 5

92 g geformtes Produkt in Zylinderform ($3,2 \text{ mm } \varnothing \times 3,2 \text{ mm}$ Länge) eines handelsüblichen Siliciumdioxid-Aluminiumoxids (82% SiO_2 , 13% Al_2O_3 und spezifische Oberfläche $400 \text{ m}^2/\text{g}$) wurden eingewogen. 30,4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden eingewogen und dann in destilliertem Wasser gelöst, um eine 45 Gew.-% wäßrige Kupfernitrat-Lösung herzustellen. Das eingewogene Siliciumdioxid-Aluminiumoxid wurde zur hergestellten wäßrigen Lösung zugegeben und auf $50\text{--}80^\circ\text{C}$ erwärmt, damit es mit Kupfernitrat imprägniert wurde. Anschließend wurde im Trockenofen bei 100°C getrocknet, um darin enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen, und danach wurde 3 Stunden bei 500°C wärmebehandelt, um Nitrat zu zersetzen und zu entfernen, wodurch ein Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Katalysator, auf dem 8 Gew.-% Kupfer geträgert waren, hergestellt wurde.

BEISPIEL 6

Nach Extrudieren eines handelsüblichen MFI-Zeoliths (spezifische Oberfläche $360 \text{ m}^2/\text{g}$) wurde er zur Herstellung von Pellets mit einem Durchmesser von $1,6 \text{ mm}$ und einer Länge von 7 mm geschnitten und 92 g des zu Pellets geformten MFI-Zeoliths wurden eingewogen. 30,4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden eingewogen und dann in destilliertem Wasser gelöst, um eine 45 Gew.-% wäßrige Kupfernitrat-Lösung herzustellen. Der eingewogene Zeolith wurde zur hergestellten wäßrigen Lösung zugegeben und auf $50\text{--}80^\circ\text{C}$ erwärmt, damit er mit Kupfernitrat imprägniert wurde. Anschließend wurde er im Trockenofen bei 100°C getrocknet, um darin enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen, und danach wurde 3 Stunden bei 500°C wärmebehandelt, um Nitrat zu zersetzen und zu entfernen, wodurch ein Zeolith-Katalysator, auf dem 8 Gew.-% Kupfer geträgert waren, hergestellt wurde.

BEISPIELE 7-14

Die gleichen Arbeitsschritte wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, um Aluminiumoxid-Katalysatoren herzustellen, außer daß γ -Aluminiumoxid und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ derart eingewogen wurden, daß die Menge an geträgertem Kupfer zu γ -Aluminiumoxid 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 bzw. 25 Gew.-% betragen konnte.

BEISPIEL 15

92 g geformtes Produkt in Zylinderform ($3,2 \text{ mm } \varnothing \times 3,2 \text{ mm}$ Länge) eines handelsüblichen γ -Aluminiumoxids (spezifische Oberfläche $200 \text{ m}^2/\text{g}$) wurden eingewogen. Dann wurden 30,4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eingewogen und dann in destilliertem Wasser gelöst, um eine 45 Gew.-% wäßrige Kupfernitrat-Lösung herzustellen. Das eingewogene γ -Aluminiumoxid wurde zur hergestellten wäßrigen Lösung zugegeben und auf $50\text{--}80^\circ\text{C}$ erwärmt, damit es mit dem Kupfernitrat imprägniert wurde. Anschließend wurde es im Trockenofen bei 100°C getrocknet, um darin enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen, und danach wurde 3 Stunden bei 500°C wärmebehandelt, um Nitrat zu zersetzen und zu entfernen, wodurch Aluminiumoxid-Pellets hergestellt wurden, auf denen 8 Gew.-% Kupfer geträgert waren. Dann wurden die Pellets durch ein Trockenverfahren pulverisiert und mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von $1,7 \text{ mm}$ und $0,85 \text{ mm}$ klassiert, um Aluminiumoxid-Katalysatoren mit Teilchengrößen von $1,7\text{--}0,85 \text{ mm}$ herzustellen.

BEISPIEL 16

92 g geformtes Produkt in Zylinderform ($3,2 \text{ mm } \varnothing \times 3,2 \text{ mm}$ Länge) eines handelsüblichen γ -Aluminiumoxids (spezifische Oberfläche $200 \text{ m}^2/\text{g}$) wurden eingewogen.

Dann wurden 15,2 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und 18,2 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eingewogen und dann in destilliertem Wasser

gelöst, um eine 45 Gew.-% wäßrige Nitrat-Lösung herzustellen. Das eingewogene γ -Aluminiumoxid wurde zur hergestellten wäßrigen Lösung zugegeben und auf 50–80°C erwärmt, damit es mit dem Nitrat imprägniert wurde. Anschließend wurde es im Trockenofen bei 100°C getrocknet, um darin enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen, und danach wurde 3 Stunden bei 500°C wärmebehandelt, um Nitrat zu zersetzen und zu entfernen, wodurch Aluminiumoxid-Pellets hergestellt wurden, auf denen 4 Gew.-% Kupfer und 4 Gew.-% Zink geträgert waren. Dann wurden die Pellets durch ein Trockenverfahren pulverisiert und mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von 1,7 mm und 0,85 mm klassiert, um Aluminiumoxid-Katalysatoren mit Teilchengrößen von 1,7–0,85 mm herzustellen.

BEISPIEL 17

92 g geformtes Produkt in Zylinderform (3,2 mm \varnothing \times 3,2 mm Länge) eines handelsüblichen Siliciumdioxid-Aluminiumoxids (82% SiO_2 , 13% Al_2O_3 und spezifische Oberfläche 400 m^2/g) wurden eingewogen. 30,4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden eingewogen und dann in destilliertem Wasser gelöst, um eine 45 Gew.-% wäßrige Kupfernitratlösung herzustellen. Das eingewogene Siliciumdioxid-Aluminiumoxid wurde zur hergestellten wäßrigen Lösung zugegeben und auf 50–80°C erwärmt, damit es mit dem Kupfernitratlösung imprägniert wurde. Anschließend wurde es im Trockenofen bei 100°C getrocknet, um darin enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen, und danach wurde 3 Stunden bei 500°C wärmebehandelt, um Nitrat zu zersetzen und zu entfernen, wodurch Pellets von Siliciumdioxid-Aluminiumoxid hergestellt wurden, auf denen 8 Gew.-% Kupfer geträgert waren. Dann wurden die Pellets durch ein Trockenverfahren pulverisiert und mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von 1,7 mm und 0,85 mm klassiert, um Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Katalysatoren mit Teilchengrößen von 1,7–0,85 mm herzustellen.

BEISPIEL 18

Nach Extrudieren von handelsüblichem MFI-Zeolith (spezifische Oberfläche 360 m^2/g) wurde er zerschnitten, um Pellets mit Abmessungen von 1,6 mm \varnothing \times 7 mm Länge herzustellen, und 92 g des zu Pellets geformten MFI-Zeoliths wurden eingewogen. 30,4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden eingewogen und dann in destilliertem Wasser gelöst, um eine 45 Gew.-% wäßrige Kupfernitratlösung herzustellen. Der eingewogene Zeolith wurde zur hergestellten wäßrigen Lösung zugegeben und auf 50–80°C erwärmt, damit er mit Kupfernitratlösung imprägniert wurde. Anschließend wurde er im Trockenofen bei 100°C getrocknet, um darin enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen, und danach wurde 3 Stunden bei 500°C wärmebehandelt, um Nitrat zu zersetzen und zu entfernen, wodurch Zeolith-Pellets hergestellt wurden, auf denen 8 Gew.-% Kupfer geträgert waren. Dann wurden die Pellets durch ein Trockenverfahren pulverisiert und mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von 1,7 mm und 0,85 mm klassiert, um Zeolith-Katalysatoren mit Teilchengrößen von 1,7–0,85 mm herzustellen.

BEISPIEL 19

Geformte Produkte in Zylinderform (3,2 mm \varnothing \times 3,2 mm Länge) eines handelsüblichen γ -Aluminiumoxids (spezifische Oberfläche 200 m^2/g) wurden durch ein Trockenverfahren pulverisiert und dann mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von 1,7 mm und 0,85 mm klassiert, um Aluminiumoxid-Körner mit Teilchengrößen von 1,7–0,85 mm herzustellen. Dann wurden 92 g Aluminiumoxid-Körner eingewogen. 30,4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden eingewogen und dann in destilliertem Wasser gelöst, um eine 45 Gew.-% wäßrige Kupfernitratlösung herzustellen. Das eingewogene γ -Aluminiumoxid wurde zu der hergestellten wäßrigen Lösung gegeben und auf 50–80°C erwärmt, damit es mit Kupfernitratlösung imprägniert wurde. Anschließend wurde es im Trockenofen bei 100°C getrocknet, um darin enthaltene Feuchtigkeit zu entfernen, und danach wurde es 3 Stunden bei 500°C wärmebehandelt, um Nitrat zu zersetzen und zu entfernen, wodurch Aluminiumoxid-Körner hergestellt wurden, auf denen 8 Gew.-% Kupfer geträgert waren. Daneben wurde handelsübliche verfestigte Phosphorsäure (P_2O_5 (25%), SiO_2 (65%), TiO_2 (10%), spezifische Oberfläche 30–40 m^2/g) durch ein Trockenverfahren pulverisiert und mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von 1,7 mm und 0,85 mm klassiert, um verfestigte Phosphorsäure-Körner mit Teilchengrößen von 1,7–0,85 mm herzustellen. Dann wurden 58 ml der Körner von Kupfer-tragendem Aluminiumoxid und 58 ml verfestigte Phosphorsäure-Körner gemischt, um einen Mischkatalysator aus Kupfer-tragendem Aluminiumoxid-verfestigter Phosphorsäure zu erhalten.

BEISPIEL 20

Handelsübliche verfestigte Phosphorsäure (P_2O_5 (35%), SiO_2 (65%), spezifische Oberfläche 12–20 m^2/g) wurde durch ein Trockenverfahren pulverisiert und mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von 1,7 mm und 0,85 mm klassiert, um verfestigte Phosphorsäure-Körner mit Teilchengrößen von 1,7–0,85 mm herzustellen. Dann wurden 58 ml Körner von Kupfer-tragendem Aluminiumoxid, das durch das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 erhalten wurde, und 58 ml Körner von verfestigter Phosphorsäure gemischt, um einen Mischkatalysator von Kupfer-tragendem Aluminiumoxid-verfestigter Phosphorsäure zu erhalten.

BEISPIEL 21

Handelsübliche Heteropolysäure (P (0,6%), Mo (23,5%), Cs (5,8%), SiO_2 (47,2%), spezifische Oberfläche 90–100 m^2/g) wurde durch ein Trockenverfahren pulverisiert und mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von 1,7 mm und 0,85 mm klassiert, um Körner der Heteropolysäure mit Teilchengrößen von 1,7–0,85 mm herzustellen. Dann wurden 58 ml Körner von Kupfer-tragendem Aluminiumoxid, das durch das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 erhalten wurde, und 58 ml der Heteropolysäure-Körner gemischt, um einen Mischkatalysator von Kupfer-tragendem Aluminiumoxid-Heteropolysäure zu erhalten.

BEISPIEL 22

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 21 wurde ausgeführt, außer daß 29 ml Körner von Kupfer-tragendem Aluminiumoxid und 86 ml Heteropolysäure-Körner gemischt wurden, um einen Mischkatalysator von Kupfer-tragendem Aluminiumoxid-Heteropolysäure zu erhalten.

BEISPIEL 23

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 21 wurde ausgeführt, außer daß 86 ml Körner von Kupfer-tragendem Aluminiumoxid und 29 ml Heteropolysäure-Körner gemischt wurden, um einen Mischkatalysator von Kupfer-tragendem Aluminiumoxid-Heteropolysäure zu erhalten.

BEISPIEL 24

Geformte Produkte in Zylinderform (3,2 mm \varnothing \times 3,2 mm Länge) eines handelsüblichen Siliciumdioxid-Aluminiumoxids (82% SiO₂, 13% Al₂O₃, spezifische Oberfläche 400 m²/g) wurden durch ein Trockenverfahren pulverisiert und dann mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von 1,7 mm und 0,85 mm klassiert, um Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Körner mit Teilchengrößen von 1,7–0,85 mm herzustellen. Dann wurden 92 g Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Körner eingewogen. 30,4 g Cu(NO₃)₂ · 3H₂O wurden eingewogen und dann in destilliertem Wasser gelöst, um 45 Gew.-% wäßrige Kupfernitratlösung herzustellen. Das eingewogene Siliciumdioxid-Aluminiumoxid wurde zu der hergestellten wäßrigen Lösung gegeben und auf 50–80°C erwärmt, damit es mit dem Kupfernitratlösung imprägniert wurde. Anschließend wurde es im Trockenofen bei 100°C getrocknet, um darin enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen, und danach wurde es 3 Stunden bei 500°C wärmebehandelt, um Nitrat zu zersetzen und zu entfernen, wodurch Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Körner hergestellt wurden, auf denen 8 Gew.-% Kupfer geträgert waren. Daneben wurde handelsübliche Heteropolysäure (P (0,6%), Mo (23,5%), Cs (5,8%), SiO₂ (47,2%)), spezifische Oberfläche 90–100 m²/g durch ein Trockenverfahren pulverisiert und mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von 1,7 mm und 0,85 mm klassiert, um Heteropolysäure-Körner mit Teilchengrößen von 1,7–0,85 mm herzustellen. Dann wurden 58 ml Körner von Kupfer-tragendem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und 58 ml Heteropolysäure-Körner gemischt, um einen Mischkatalysator aus Kupfer-tragendem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Heteropolysäure zu erhalten.

BEISPIEL 25

Nach Extrudieren von handelsüblichem MFI-Zeolith (spezifische Oberfläche 360 m²/g) wurde er geschnitten, um Pellets mit Abmessungen von 1,6 mm \varnothing \times 7 mm Länge herzustellen. Die so hergestellten Zeolith-Pellets wurden durch ein Trockenverfahren pulverisiert und mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von 1,7 mm und 0,85 mm klassiert, um Zeolith-Körner mit Teilchengrößen von 1,7–0,85 mm herzustellen. 92 g des so hergestellten Zeoliths wurden eingewogen. Es wurden auch 30,4 g Cu(NO₃)₂ · 3H₂O eingewogen und dann in destilliertem Wasser gelöst, um eine 45 Gew.-% wäßrige Kupfernitratlösung herzustellen. Der eingewogene Zeolith wurde zu der hergestellten wäßrigen Lösung gegeben und auf 50–80°C erwärmt, damit er mit Kupfernitratlösung imprägniert wurde. Anschließend wurde im Trockenofen bei 100°C getrocknet, um darin enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen, und danach wurde 3 Stunden bei 500°C wärmebehandelt, um Nitrat zu zersetzen und zu entfernen, wodurch Zeolith-Körner hergestellt wurden, auf denen 8 Gew.-% Kupfer geträgert waren. Dann wurde handelsübliche Heteropolysäure (P (0,6%), Mo (23,5%), Cs (5,8%), SiO₂ (47,2%)), spezifische Oberfläche 90–100 m²/g durch ein Trockenverfahren pulverisiert und mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von 1,7 mm und 0,85 mm klassiert, um Heteropolysäure-Körner mit Teilchengrößen von 1,7–0,85 mm herzustellen. Dann wurden 58 ml Körner von Kupfer-tragendem Zeolith und 58 ml Heteropolysäure-Körner gemischt, um einen Mischkatalysator aus Kupfer-tragendem Zeolith-Heteropolysäure zu erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

Ein geformtes Produkt in Zylinderform (3,2 mm \varnothing \times 3,2 mm Länge) handelsüblicher Cu-Zn-Katalysatoren (50,1% CuO, 44,2% ZnO) wurde in dieser Form eingesetzt.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2

58 ml geformtes Produkt in Zylinderform (3,2 mm \varnothing \times 3,2 mm Länge) handelsüblicher Cu-Zn-Katalysatoren (50,1% CuO, 44,2% ZnO) und 58 ml geformtes Produkt in Zylinderform (3,2 mm \varnothing \times 3,2 mm Länge) eines handelsüblichen γ -Aluminiumoxids (spezifische Oberfläche 200 m²/g) wurden gemischt, um einen Kupfer-Zink-Aluminiumoxid-Mischkatalysator herzustellen.

VERGLEICHBSBEISPIEL 3

Ein geformtes Produkt in Zylinderform (3,2 mm \varnothing \times 3,2 mm Länge) eines handelsüblichen Kupfer-Katalysators (37% CuO, spezifische Oberfläche 40 m²/g) wurde durch ein Trockenverfahren pulverisiert und dann mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von 1,7 mm und 0,85 mm klassiert, um Körner eines Kupfer-Katalysators mit Teilchengrößen von 1,7–0,85 mm herzustellen. Dann wurden 26 g der Körner des Kupfer-Katalysators eingewogen. Daneben wurde ein geformtes Produkt in Zylinderform (3,2 mm \varnothing \times 3,2 mm Länge) eines handelsüblichen γ -Aluminiumoxids (spezifische Oberfläche 200 m²/g) durch ein Trockenverfahren pulverisiert und dann mit zwei unterschiedlichen Sieben mit Maschen von 1,7 mm und 0,85 mm klassiert, um Aluminiumoxid-Körner mit Teilchengrößen von

1,7 0,85 mm herzustellen. Dann wurden 64 g der Aluminiumoxid-Körner eingewogen. Dann wurden die Körner des Kupfer-Katalysators und die Aluminiumoxid-Körner gemischt, um einen Kupfer-Aluminiumoxid-Mischkatalysator herzustellen.

BEWERTUNG

5

Dimethylether wurde unter Einsatz von Gasumlaufreaktoren, in die die Katalysatoren von den Beispielen 1-6, 15-25 bzw. den Vergleichsbeispielen 1-3 gepackt waren, unter den folgenden Bedingungen reformiert. Die Wasserstoff-Konzentration (Volumen-%), Monoxid (CO)-Konzentration (Volumen-%) und die Reformierrate von Dimethylether (DME) (%) wurden durch Analyse der aus den Reaktoren herausgeströmten Komponenten gemessen. Die Ergebnisse sind in TABELLE 1 gezeigt.

10

Reaktorbedingungen

Durchflußmenge DME (Gas): 0,5 l/min
Durchflußmenge H₂O (flüssig): 3 ml/min

15

Die Katalysatormenge, die eingesetzte Kupfermenge, das Katalysatorvolumen und die Betriebtemperatur sind nachstehend in TABELLE 1 angegeben.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

(TABELLE 1)

| Beispiel/ Vgl.-Bsp. | Bsp. 1 | Bsp. 2 | Bsp. 3 | Bsp. 4 | Bsp. 5 | Bsp. 6 | Bsp. 15 | Bsp. 16 | Bsp. 17 | Bsp. 18 | Bsp. 19 | Bsp. 20 | Bsp. 21 | Bsp. 22 | Bsp. 23 | Bsp. 24 | Bsp. 25 | Vgl.- Bsp. 1 | Vgl.- Bsp. 2 | Vgl.- Bsp. 3 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Katalysator- menge (g) | 95 | 58 | 72 | 90 | 83 | 81,6 | 100 | 96 | 100 | 100 | 96 | 96 | 96 | 94 | 99 | 96 | 96 | 150 | 121 | 100 |
| Eingesetzte Kupfermenge (ml) | 6,4 | 4,2 | 5,3 | 6,1 | 6,6 | 6,5 | 7,6 | 3,8 | 7,6 | 7,6 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 1,9 | 5,7 | 3,8 | 3,8 | 75,2 | 37,6 | 7,6 |
| Katalysator- volumen (ml) | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 | 115 |
| Betttemperatur (°C) | 320 | 317 | 334 | 340 | 329 | 322 | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 | 300 | 318 | 350 |
| Wasserstoff- Konzentration (Volumen-%) | 60,6 | 64,6 | 65,5 | 64,6 | 61,6 | 65,0 | 66,9 | 66,1 | 66,2 | 65,8 | 67,2 | 66,8 | 69,1 | 58 | 69,3 | 67,6 | 68,2 | 10,1 | 17,2 | 57,2 |
| CO- Konzentration (Volumen-%) | 1,0 | 1,7 | 1,6 | 1,7 | 1,6 | 3,2 | 1,5 | 1,5 | 1,8 | 2,4 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 2,4 | 1,5 | 1,9 | 2,1 | 4,8 | 4,9 | 2,4 |
| Reformier- rate DME (%) | 55 | 62 | 64 | 71 | 57 | 97 | 86 | 83 | 82 | 98 | 86 | 85 | 90 | 67 | 91 | 89 | 98 | 5 | 7 | 59 |

Aus TABELLE 1 wird offensichtlich, daß bei den Beispielen 1-6 im Vergleich mit den Vergleichsbeispielen 1 und 2

hohe Wasserstoff-Konzentrationen erhalten wurden. Es ist auch ersichtlich, daß, obwohl die gleiche Kupfermenge eingesetzt wurde (Kupfer und Zink in Beispiel 16), die Beispiele 15-18 verglichen mit Vergleichsbeispiel 3 eine erhöhte Wasserstoff-Konzentration erzeugten. Es ist ferner ersichtlich, daß die Beispiele 19-25 verglichen mit Vergleichsbeispiel 3 ein erhöhtes Verhältnis von Wasserstoff-Konzentration zur eingesetzten Kupfermenge ergaben.

Anschließend wurde Dimethylether unter den gleichen Bedingungen wie oben (Bettemperatur 385°C) durch Einsatz der Gasumlaufreaktoren, in die die Katalysatoren der Beispiele 7-14 gepackt wurden, reformiert. Nachdem die Konzentration (Vol.-%) des aus dem Reaktor herausgeströmten Wasserstoffes gemessen wurde, wurde die Wasserstoff-Konzentration gegen die Menge an geträgertem Kupfer aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 gezeigt.

Aus Fig. 2 ist offensichtlich, daß, wenn die Menge an geträgertem Kupfer zu γ -Aluminiumoxid unter 4 Gew.-% liegt, sich die Wasserstoff-Konzentration stark verringert, während andererseits, wenn die Menge an geträgertem Kupfer zu γ -Aluminiumoxid über 20 Gew.-% liegt, der Verbesserungseffekt in der Wasserstoff-Konzentration bezüglich der eingesetzten Menge an Kupfer nicht sehr groß ist.

Patentansprüche

1. Dimethylether-Reformierkatalysator, worin Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall auf einer festen Säure geträgert sind.
2. Dimethylether-Reformierkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die feste Säure mindestens ein aus aktiviertem Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und Zeolith ausgewähltes Material ist.
3. Dimethylether-Reformierkatalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an geträgertem Kupfer oder die Menge an geträgertem Kupfer und mindestens einem anderen Übergangsmetall zur festen Säure 4-20 Gew.-% beträgt.
4. Dimethylether-Reformierkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er hergestellt wird, indem Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall auf die feste Säure, die zu einer festgelegten Größe geformt ist, geträgert werden.
5. Dimethylether-Reformierkatalysator nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die feste Säure zu einer feinen Form geformt ist.
6. Dimethylether-Reformierkatalysator nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die feste Säure zu einem Pellet mit einem Durchmesser von 3,5 mm oder weniger oder zu einem Granulat mit einer Teilchengröße von 2 mm oder weniger geformt ist.
7. Dimethylether-Reformierkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er hergestellt wird, indem Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall auf die feste Säure geträgert werden und dann pulverisiert wird.
8. Dimethylether-Reformierkatalysator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zu einer feinen Form pulverisiert wird.
9. Dimethylether-Reformierkatalysator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zu einer Teilchengröße von 2 mm oder weniger pulverisiert wird.
10. Dimethylether-Reformierkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß er ferner eine starke feste Säure umfaßt.
11. Dimethylether-Reformierkatalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die starke feste Säure verfestigte Phosphorsäure und/oder Heteropolysäure ist.
12. Dimethylether-Reformierkatalysator nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die feste Säure, auf der Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall geträgert sind, und die starke feste Säure eine feine Form aufweisen.
13. Dimethylether-Reformierkatalysator nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die feste Säure, auf der Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall geträgert sind, und die starke feste Säure eine Teilchengröße von 2 mm oder weniger aufweisen.
14. Dimethylether-Reformierkatalysator nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die feste Säure, auf der Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall geträgert sind, und die starke feste Säure in einem Volumenverhältnis im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 vorliegen.
15. Brennstoffzellen-Vorrichtung umfassend (i) eine Reformiervorrichtung, die einen Dimethylether-Katalysator einsetzt, in dem Kupfer oder Kupfer und mindestens ein anderes Übergangsmetall auf einer festen Säure geträgert sind, um Dimethylether zu reformieren und dadurch ein Mischgas herzustellen, und (ii) eine Brennstoffzelle, der das Mischgas als Brenngas zugeführt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

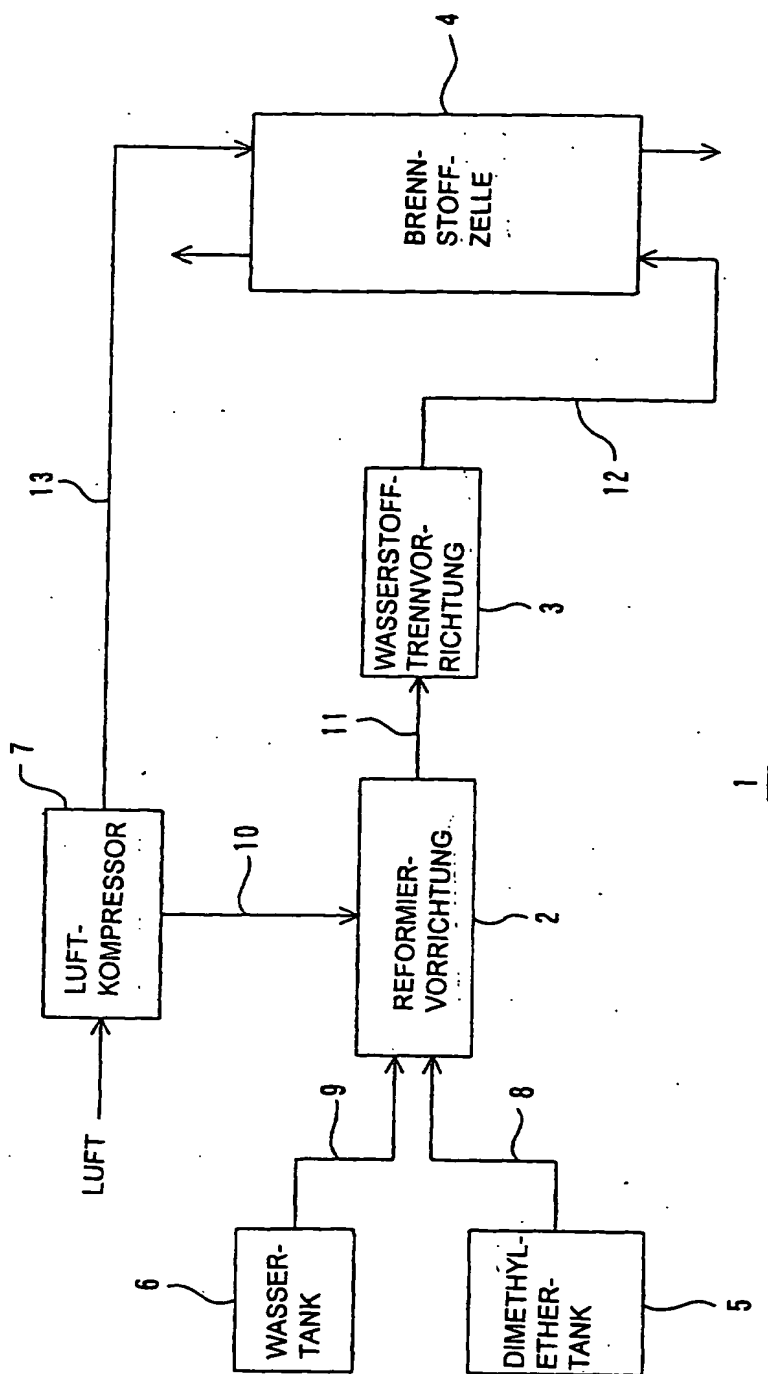


FIG.1

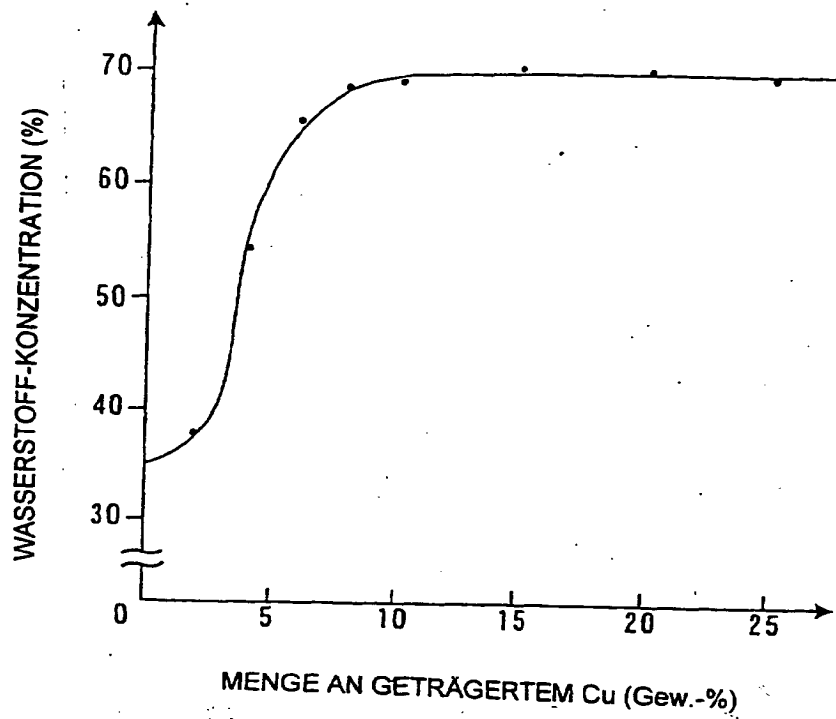


FIG.2